

01 63-95445, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED LIGHTFASTNESS OF DYE IMAGE; SHUICHI SUGITA, et al., G03C 7*38; G03C 7*26

63-95445

L3: 8 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE:To improve lightfastness of magenta dye image, without generating auxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least one of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to the titled material.

CONSTITUTION:The titled material comprises at least one of the magenta coupler shown by formula I and at least one of the compd. shown by formula II. In formula I, Z is a nonmetal atomic group necessary for forming a nitrogen contg. heterocyclic ring, X is hydrogen atom or a group capable of releasing by reacting with an oxidant of a color developing agent, R is hydrogen atom or a substituent. In formula II, R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl or arylsulfonyl group, etc., R.sub.2 is a group capable of substituting to a benzene ring, (m) is an integer of 0.approx.4, A is a nonmetal atomic group necessary for forming a 5.approx.8 membered ring

63-95445

L3: 8 of 14

together with nitrogen atom. Thus, the lightfastness of magenta dye image is improved.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-95445

⑬ Int. Cl.⁴

G 03 C

7/38
7/26

識別記号

庁内整理番号

7915-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全20頁)

⑮ 発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

⑯ 特 願 昭61-241742

⑰ 出 願 昭61(1986)10月11日

⑱ 発 明 者	杉 田	修 一	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	吉 本	真 聖	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	島 田	尚 子	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	金 子	豊 子	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	仲 川	敏 敏	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 出 願 人	コニカ株式会社		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
⑱ 代 理 人	弁理士 市之瀬 宮夫			

明 細 書

一般式 [I]

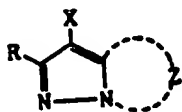
1. 発明の名称

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式 [M-I] で表わされるマゼンタカラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

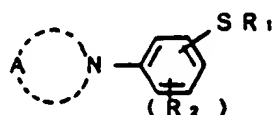
一般式 [M-I]



[式中、Z は含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

X は水素原子または炭素環状主鎖の置換体との反応により脱離しうる基を表わす。

またR は水素原子または置換基を表わす。]



[式中、R₁ はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R₂ はベンゼン環に置換可能な基を表わす。s は0~4の整数を表わす。s が2以上のとき、R₂ は同一であっても異なってもよく、R₂ 同士で環を形成してもよい。R₂ は -SR₁ と環を形成してもよい。

A は窒素原子とともに5ないし8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。]

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は形成される色素画像が熱や光に対して安定で、しかもステインの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

[発明の要旨]

ハロゲン化銀写真感光材料より得られる色素画像は、長時間光に曝されても、高温、高湿下に保存されても変色しないことが望まれ、また、ハロゲン化銀写真感光材料の未見色部が光や熱で変色（以下、Ｙーステインと称する）しないものが望まれている。

マゼンタ色素画像形成用のカプラーとしては例えばピラゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾールまたはインダゾロン系カプラーが知られている。

しかしながら、マゼンタカプラーの場合、未見色部の熱によるＹーステイン、色素画像部の光による褪色がイエローカプラーやシアンカプラーに比べて極めて大きくしばしば問題となっている。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されているカプラーは、１，２-ピラゾロ-５-オン類である。この１，２-ピラゾロ-５-オン類のマゼンタカプラーから形成される色素は550nm付近の主吸収以外に、430nm付近の副吸収を有していることが大きな問題であり、これを解決するため

に種々の研究がなされてきた。

例えば米国特許 2,343,703号、英国特許第 1,059,994号等に記載されている１，２-ピラゾロ-５-オン類の３位にアニリノ基を有するマゼンタカプラーは上記副吸収が小さく、特にプリント用カラー画像を得るために有用である。

しかし、上記マゼンタカプラーは、画像保存性、特に光に対する色素画像の堅牢性が著しく劣っており、未見色部のＹーステインが大きいという欠点を有している。

上記マゼンタカプラーの430nm付近の副吸収を減少させるための別的手段として、英国特許 1,047,612号に記載されているピラゾロベンズイミダゾール類、米国特許 3,770,447号に記載のインダゾロン類、また同 3,725,067号、英国特許 1,252,416号、同 1,334,515号に記載の１Ｈ-ピラゾロ〔５，１-ｃ〕-１，２，４-トリアゾール型カプラー、特開昭 59-171956号、リサーチ・ディスクローチャー No.24,531に記載の１Ｈ-ピラゾロ〔１，５-ｂ〕-１，２，４-トリアゾール型カ

プラー、リサーチディスクローチャー No.24,626に記載の１Ｈ-ピラゾロ〔１，５-ｃ〕-１，２，３-トリアゾール型カプラー、特開昭 59-162548号、リサーチ・ディスクローチャー No.24,531に記載の１Ｈ-イミダゾ〔１，２-ｂ〕-ピラゾール型カプラー、特開昭 60-43659号、リサーチ・ディスクローチャー No.24,230に記載の１Ｈ-ピラゾロ〔１，５-ｂ〕ピラゾール型カプラー、特開昭 60-33552号、リサーチ・ディスクローチャー No.24,220に記載の１Ｈ-ピラゾロ〔１，５-ｄ〕テトラゾール型カプラー等のマゼンタカプラーが提案されている。これらの内、１Ｈ-ピラゾロ〔５，１-ｃ〕-１，２，４-トリアゾール型カプラー、１Ｈ-ピラゾロ〔１，５-ｂ〕-１，２，４-トリアゾール型カプラー、１Ｈ-ピラゾロ〔１，５-ｃ〕-１，２，３-トリアゾール型カプラー、１Ｈ-イミダゾ〔１，２-ｂ〕ピラゾール型カプラー、１Ｈ-ピラゾロ〔１，５-ｄ〕ピラゾール型カプラーおよび１Ｈ-ピラゾロ〔１，５-ｄ〕テトラゾール型カプラーから形成される

色素は、430nm付近の副吸収が前記の３位にアニリノ基を有する１，２-ピラゾロ-５-オン類から形成される色素に比べて著しく小さく色再現上好ましく、さらに、光、熱、湿度に対する未見色部のＹーステインの発生も極めて小さく好ましい利点を有するものである。

しかしながら、これらのカプラーから形成されるアゾメチン色素の光に対する堅牢性は著しく低く、その上、前記色素は光により変色し易く、特にプリント系ハロゲン化銀カラー写真感光材料の性能を著しく損なうものである。

また、特開昭 59-125732号には、１Ｈ-ピラゾロ〔５，１-ｃ〕-１，２，４-トリアゾール型マゼンタカプラーに、フェノール系化合物、または、フェニルエーテル系化合物を併用することにより、１Ｈ-ピラゾロ〔５，１-ｃ〕-１，２，４-トリアゾール型マゼンタカプラーから得られるマゼンタ色素画像の光に対する堅牢性を改良する技術が提案されている。しかし上記技術においても、前記マゼンタ色素画像の光に対する褪色を

防止するには未だ十分とはいえず、しかも光に対する変色を防止することはほとんど不可能であることが認められた。

また、特開昭61-72246号には、ピラゾロアゾール型マゼンタカプラーに、アミン系化合物を併用することにより、ピラゾロアゾール型マゼンタカプラーより得られるマゼンタ色素顔料の光に対する褪色を防止すると同時に、光に対する変色を防止する技術が示されている。

上記技術においては、確かにマゼンタ色素顔料の光に対する変色を防止する効果は著しいものがあるが、光に対する褪色を防止する効果は未だ不十分であり、より一層の改良が望まれている。

【発明の目的】

本発明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色素の耐光性がなく、マゼンタ色素顔料の光に対する堅牢性が著しく改良されたハロゲン化感光写真感光材料を提供することにある。

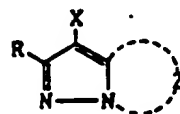
本発明の第2の目的は、光、熱に対して未染色部のγ-ステインの発生が防止されたハロゲン

化感光写真感光材料を提供することにある。

【発明の構成】

本発明の上記目的は、ハロゲン化感光写真感光材料に下記一般式〔M-I〕で表わされるマゼンタカプラーの少なくとも1つおよび下記一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せしめることによって達成される。

一般式〔M-I〕



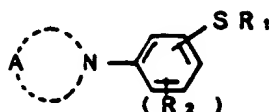
式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。

以下空白

一般式〔I〕



式中、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R₂はベンゼン環に置換可能な基を表わす。nは0~4の整数を表わす。nが2以上のとき、R₂は同一であっても異なってもよく、R₂同士で環を形成してもよい。R₂は-SR₁と環を形成してもよい。

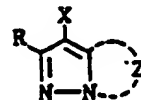
Aは窒素原子とともに5ないし8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。

以下空白

【発明の具体的構成】

本発明に係る前記一般式〔M-I〕

一般式〔M-I〕



で表わされるマゼンタカプラーに於いて、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子又は発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表わす。

又Rは水素原子又は置換基を表わす。

Rの表わす置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホニルアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、

アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ヘテロ環チオの各基、ならびにスピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基等も挙げられる。

Rで表わされるアルキル基としては、炭素数1-32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

Rで表わされるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

Rで表わされるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるアルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記R

基、アリールスルファモイル基等；

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；

ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；

ヘテロ環基としては5-7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等；

ヘテロ環オキシ基としては5-7員のヘテロ環を有するものが好ましく、例えば3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-プエニルテトラゾール-5-オキシ基等；

ヘテロ環チオ基としては、5-7員のヘテロ環チオ基が好ましく、例えば2-ピリクルチオ基、

で表わされるアルキル基、アリール基が挙げられる。

Rで表わされるアルケニル基としては、炭素数2-32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3-12、特に5-7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

Rで表わされるシクロアルケニル基としては、炭素数3-12、特に5-7のものが好ましい。

Rで表わされるスルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；

スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；

ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；

カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；

スルファモイル基としてはアルキルスルファモ

2-ベンゾチアゾリルチオ基、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ基等；

シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；

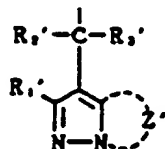
イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；

スピロ化合物残基としてはスピロ〔3, 3〕ヘプタン-1-イル等；

有機炭化水素化合物残基としてはビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-1-イル、トリシクロ〔3, 3, 1, 1^{'''}〕デカン-1-イル、7, 7-ジメチル-ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Xの表わす特色現像主薬の酸化物との反応により生成しうる基としては、例えばハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）及びアルコキシ、アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボ

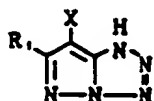
ニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキ
ルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキ
シ、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロ環チオ、
アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミ
ノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素ヘ
テロ環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリ
ールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、



(R_1' は前記Rと同義であり、 Z' は前記Zと同
義であり、 R_1' 及び R_2' は水素原子、アリール
基、アルキル基又はヘテロ環基を要する。) 等の
各基が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子、
特に塩素原子である。

又Z又はZ' により形成される含窒素複素環と
しては、ヒラゾール環、イミダゾール環、トリア
ゾール環又はテトラゾール環等が挙げられ、前記
環が有してもよい置換基としては前記Rについて

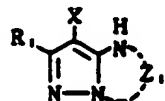
一般式 [M-III]



前記一般式 [M-I] ~ [M-IV] においてR、
-R、及びXは前記R及びXと同義である。

又、一般式 [M-I] の中でも好ましいのは、
下記一般式 [M-III] で表わされるものである。

一般式 [M-III]



式中 R_1 、X及びZは一般式 [M-I] におけ
るR、X及びZと同義である。

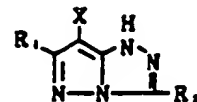
前記一般式 [M-I] ~ [M-IV] で表わされ
るマゼンタカプラーの中で特に好ましいものは一
般式 [M-I] で表わされるマゼンタカプラーで
ある。

前記複素環上の置換基R及びR' として最も好
ましいのは、下記一般式 [M-IX] により表わさ
れるものである。

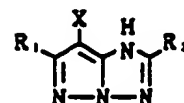
述べたものが挙げられる。

一般式 [M-I] で表わされるものは更に具体
的には例えば下記一般式 [M-II] ~ [M-IV]
により表わされる。

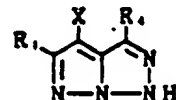
一般式 [M-II]



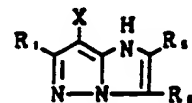
一般式 [M-III]



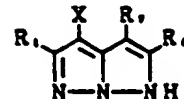
一般式 [M-IV]



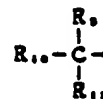
一般式 [M-V]



一般式 [M-VI]



一般式 [M-VII]



式中 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{11} はそれぞれ前記Rと同義
である。

又、前記 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{11} の中の2つ例えば
 R_{10} と R_{11} は結合して飽和又は不飽和の環 (例え
ばシクロアルカン、シクロアルケン、ヘテロ環)
を形成してもよく、更に該環に R_{11} が結合して有
機炭化水素化合物環基を形成してもよい。

一般式 [M-VII] の中でも好ましいのは、

(i) R_{10} ~ R_{11} の中の少なくとも2つがアルキ
ル基の場合、(ii) R_{10} ~ R_{11} の中の1つ例えば
 R_{11} が水素原子であって、他の2つ R_{10} と R_{11} が
結合して炭素炭素原子と共にシクロアルキルを形
成する場合、である。

更に (i) の中でも好ましいのは、 R_{10} ~ R_{11}
の中の2つがアルキル基であって、他の1つが水
素原子又はアルキル基の場合である。

又、一般式 [M-I] におけるZにより形成さ

れる環及び一般式【M-Ⅷ】におけるZ, により形成される環が有してもよい置換基、並びに一般式【M-Ⅱ】～【M-Ⅶ】におけるR, -R, としては下記一般式【M-X】で表わされるものが好ましい。

一般式【M-X】



式中R¹はアルキレン基を、R²はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表わす。

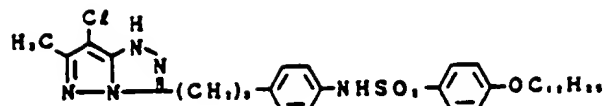
R¹で表されるアルキレン基は好ましくは直鎖部分の炭素数が2以上、より好ましくは3ないし6であり、直鎖、分岐を問わない。

R²で表されるシクロアルキル基としては5～6員の方が好ましい。

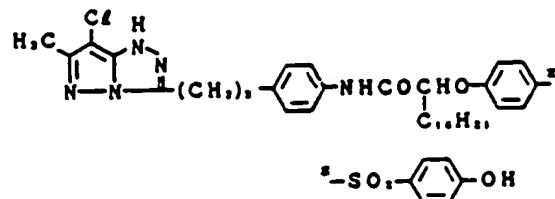
以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

以下を白

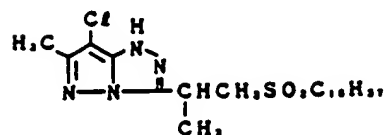
1



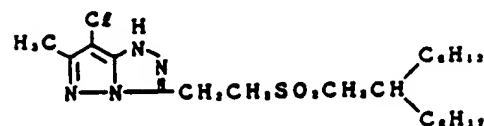
2



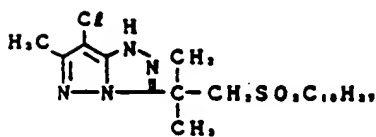
3



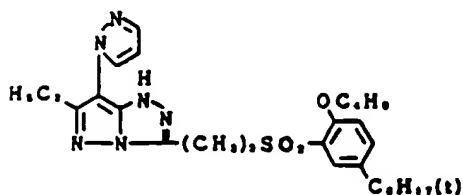
4



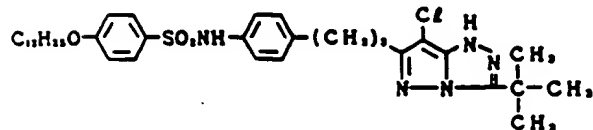
5



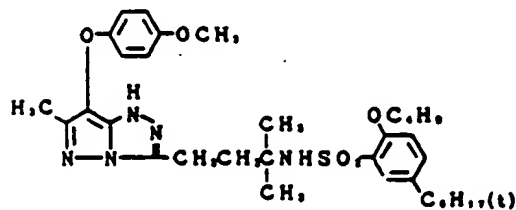
6



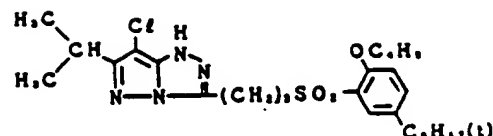
7



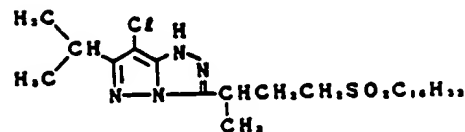
8



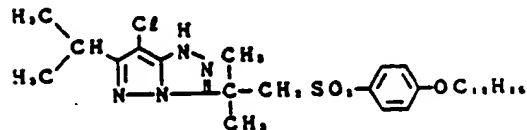
9



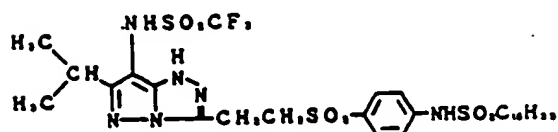
10



11



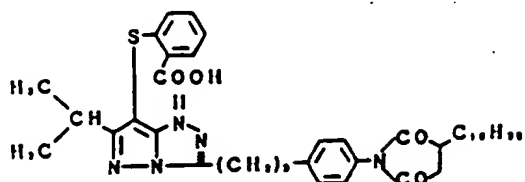
12



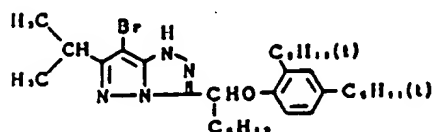
13



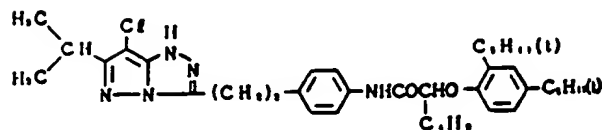
14



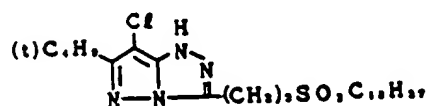
15



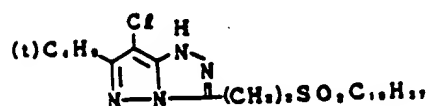
16



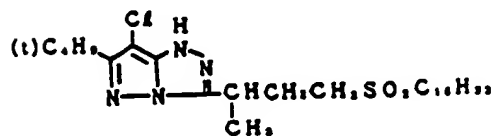
21



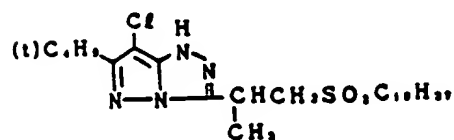
22



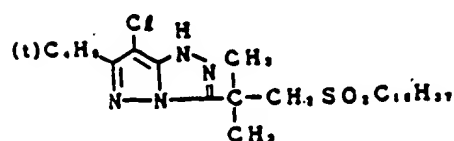
23



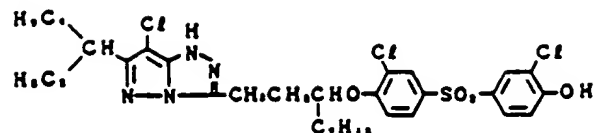
24



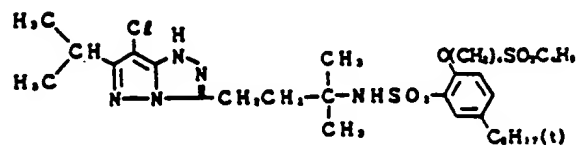
25



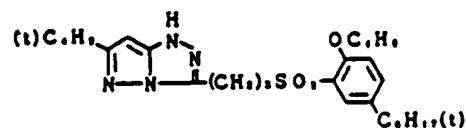
17



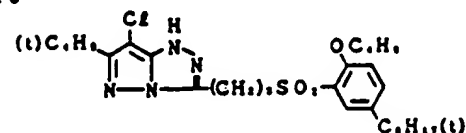
18



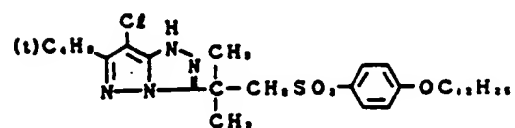
19



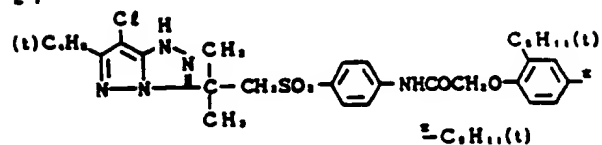
20



26

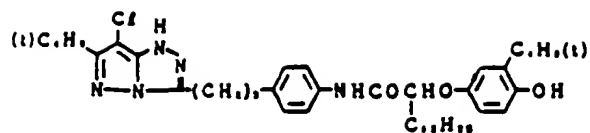


27

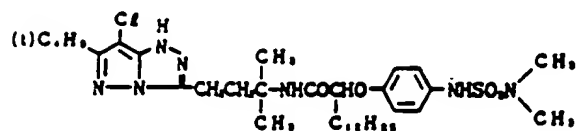


以余白

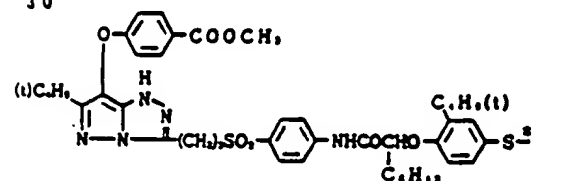
28



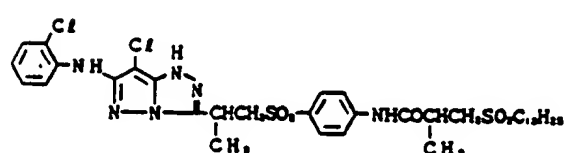
29



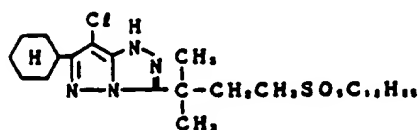
30



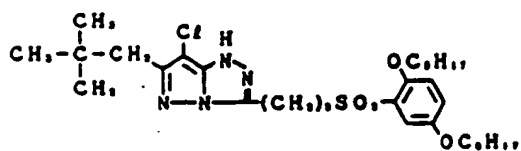
31



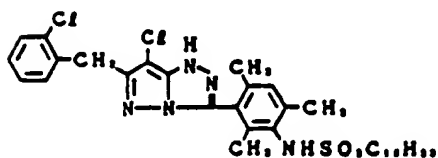
36



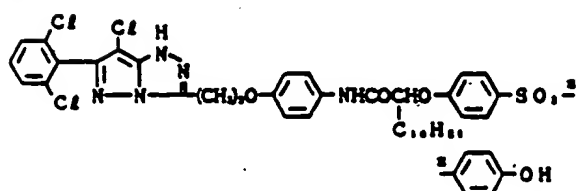
37



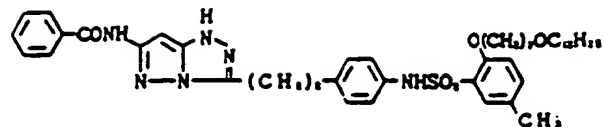
38



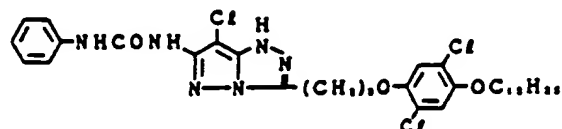
39



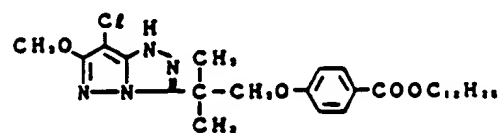
32



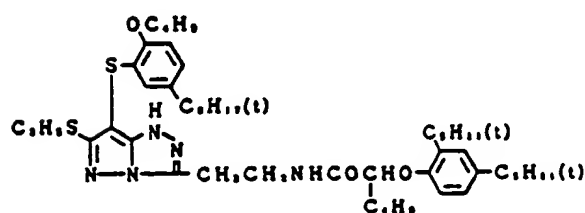
33



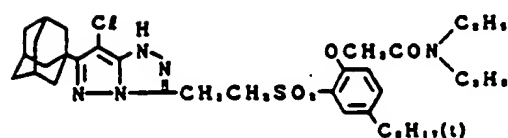
34



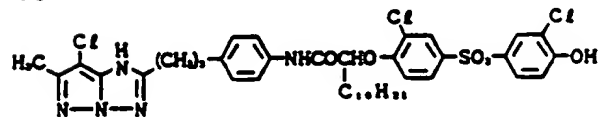
35



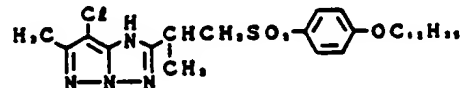
40



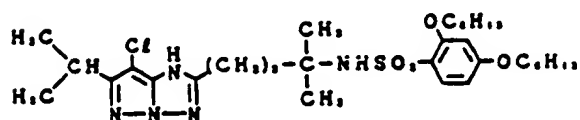
41



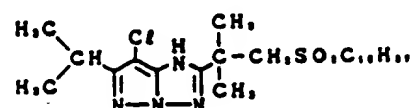
42



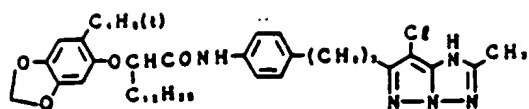
43



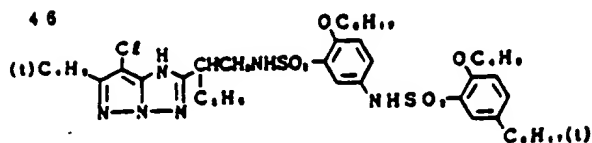
44



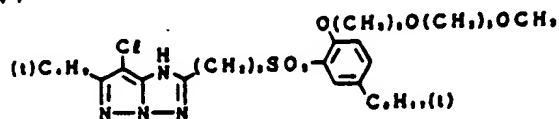
45



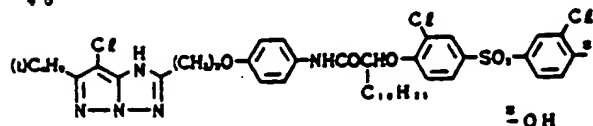
46



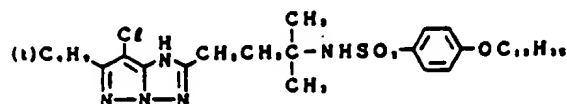
47



48



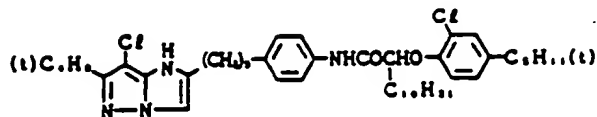
49



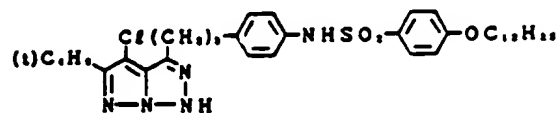
50



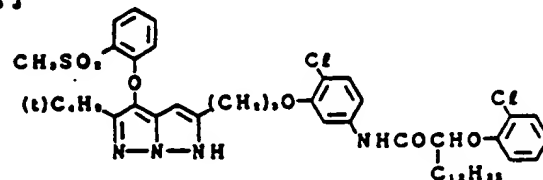
51



52



53

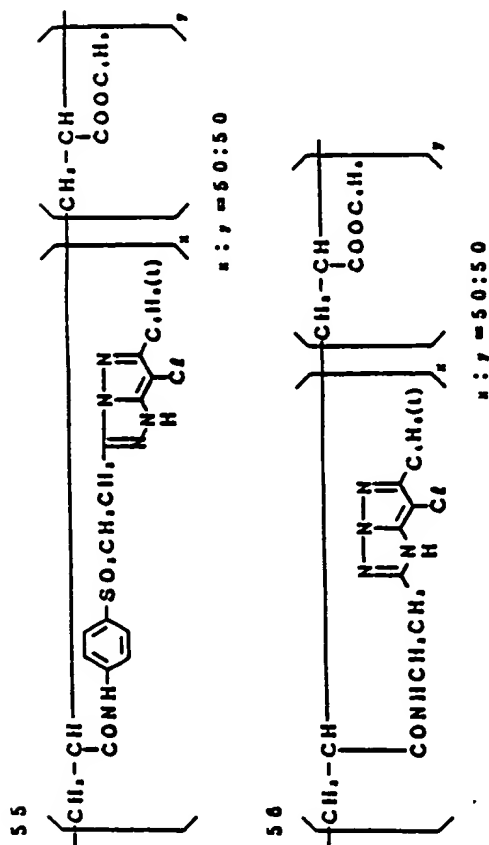


54



以上の本発明に係るマゼンタカブラーの代表的
具体例の他に、本発明に係るマゼンタカブラーの
具体例としては特開昭 61-9791号明細書の第66
頁～122頁に記載されている化合物の中でN0.1
～4. 6. 8～17. 19～24. 26～43.
45～59. 61～104. 106～121. 123～
162. 164～223で示されるマゼンタカブラーを
挙げる事ができる。

以下余白



前記一般式〔M-1〕で表わされるマゼンタカブラー（以下、本発明のマゼンタカブラーという）はジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ（Journal of the Chemical Society）、パーキン（Perkin）I（1977）、2047～2052、米国特許 3,725,067号、特開昭59-99437号、同58-42045号、同59-162548号、同59-171956号、同60-33552号、同60-43659号、同60-172982号及び同60-190779号等を参照にして当業者ならば容易に合成することができる。

本発明のマゼンタカブラーは通常ハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-3} モル～1モル、好ましくは 1×10^{-4} モル～ 8×10^{-4} モルの範囲で用いることができる。

また本発明のマゼンタカブラーは他の種類のマゼンタカブラーと併用することもできる。

本発明者等は、鋭意検討の結果、本発明の一般式〔M-1〕で表わされるマゼンタカブラーと共に、本発明の一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本発明のマゼン

ル基、シクロヘキシル基等）が好ましい。

R₁で表わされるアルケニル基は炭素数3～24のアルケニル基（例えばアリル基、2,4-ペンテジエニル基等）が好ましい。

R₁で表わされるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R₁で表わされる複素環基としては例えばピリフル基、イミダゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

R₁で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

R₁で表わされる有機炭化水素基としては例えばビシクロ〔2,2,1〕ヘプチル基等が挙げられる。

R₁で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基としては例えばフェニルスルホニル基等が挙げられる。

R₁で表わされるこれらの各基はさらに置換基

タカブラーから得られるマゼンタ色素画像の光に対する安定性が飛躍的に向上する事を見出したのである。

以後、特に断わりのない限り本発明に係る前記一般式〔I〕で示される化合物は、本発明に係るマゼンタ色素画像安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカブラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素画像安定化剤はマゼンタ色素画像の光による退色防止効果を有している。

一般式〔I〕で表わされる化合物について説明する。

一般式〔I〕において、R₁で表わされるアルキル基は炭素数1～24の直鎖または分岐鎖のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、i-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、i-オクチル基、ベンジル基等）が好ましい。

R₁で表わされるシクロアルキル基は炭素数5～24のシクロアルキル基（例えばシクロペンチ

を有するものも含み、例えばアルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アミノ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられ、アルキル基以外のR₁で表わされる基の置換基としては上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

R₁として好ましいものはアルキル基である。

R₂はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基（例えばアルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基等）、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基（例えばアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等）、ウレイド基（例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド基等）、スルファモ

イル基（例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等）、アミノ基（置換アミノ基を含む）、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基又はカルボキシル基を表わすが、これらのうち R_2 として好ましいものはハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。 R_2 で表わされる基はさらに置換基を有していてもよい。

n は0～4の整数を表わすが、好ましくは0～2である。 n が2以上のとき、 R_2 は同一であっても異なってもよく、 R_2 同士で環を形成してもよい。また R_2 は $-SR_1$ と結合して環を形成してもよい。

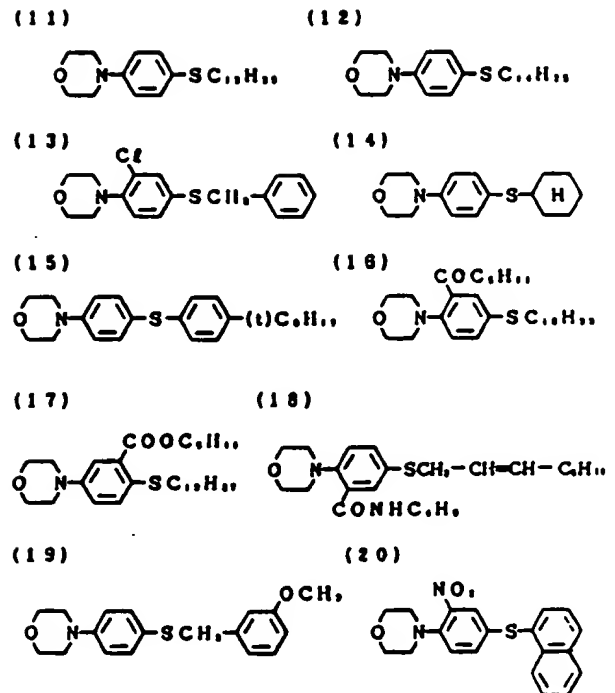
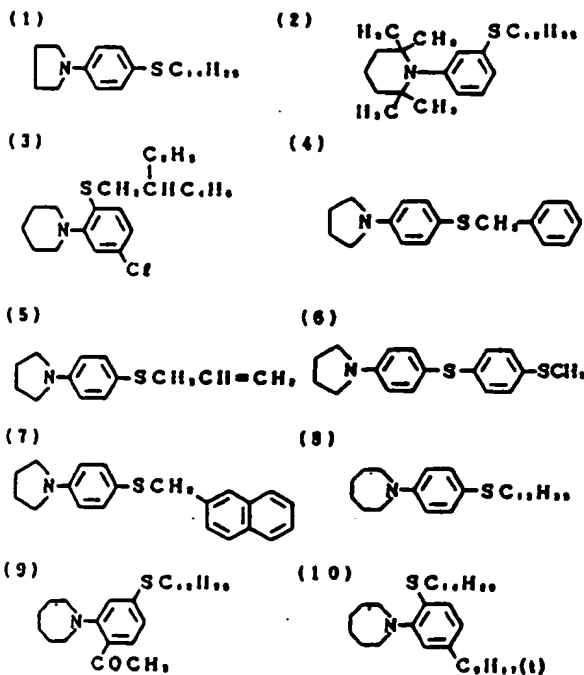
Aにより形成される5ないし8員環としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピリジン等が挙げられる。これらの環は置換基を有するものも含み、置換基の例としては、前記した R_1 で表わされる基の置換基の例と同様なものを挙げることができる。

$-SR_1$ はA-N-に対して任意の位置にあることができるが、好ましくはパラ位である。

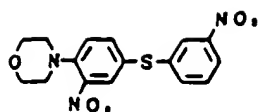
以下に一般式〔I〕で表わされる本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の代表例を示すが、これらに限定されるものではない。

白
82

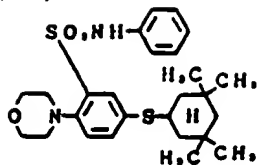
< 例示化合物 >



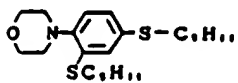
(21)



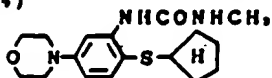
(22)



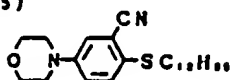
(23)



(24)



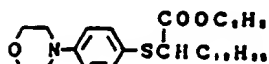
(25)



(26)



(27)



(28)



(29)



(30)



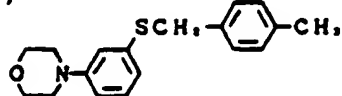
(31)



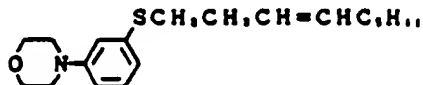
(32)



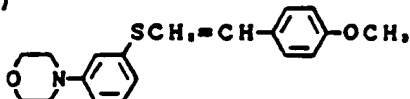
(33)



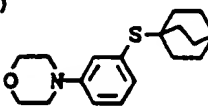
(34)



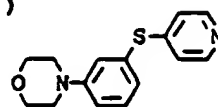
(35)



(36)



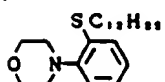
(37)



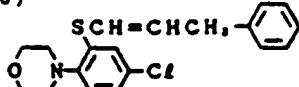
(38)



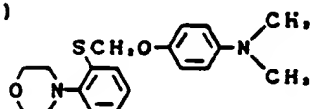
(39)



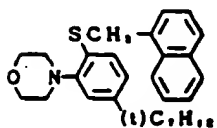
(40)



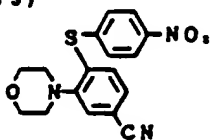
(41)



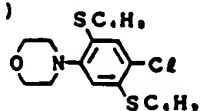
(42)



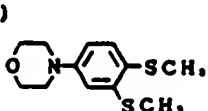
(43)



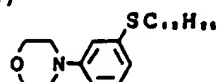
(44)



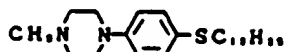
(45)



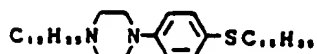
(46)



(47)



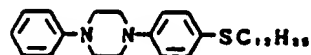
(48)



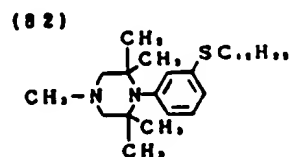
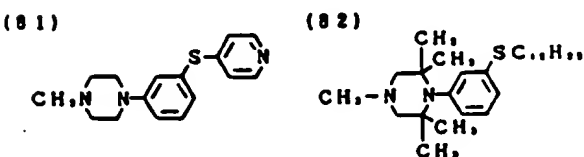
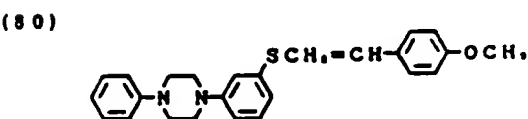
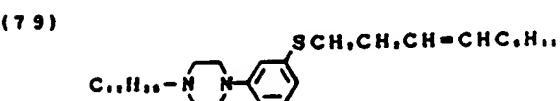
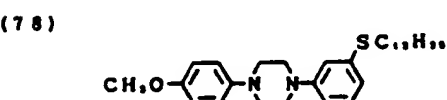
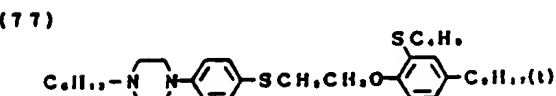
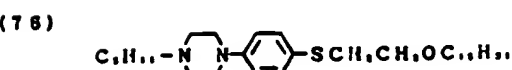
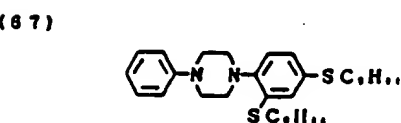
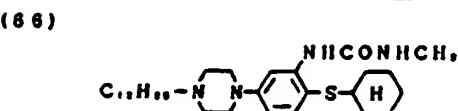
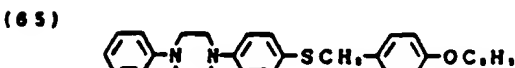
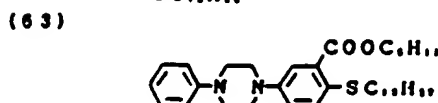
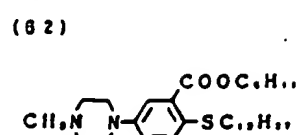
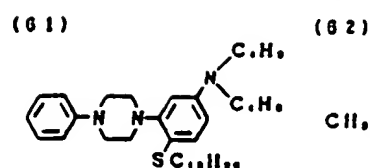
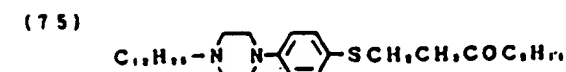
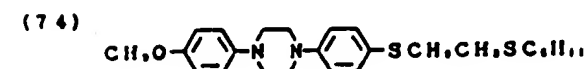
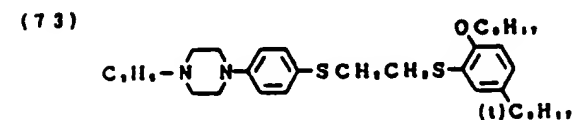
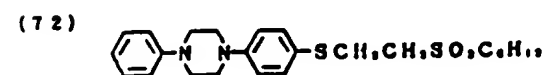
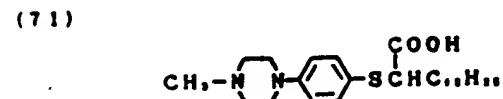
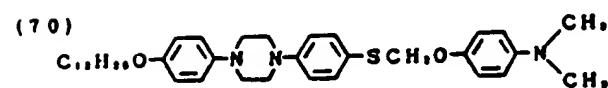
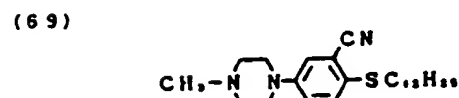
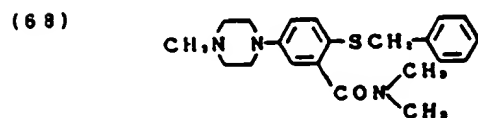
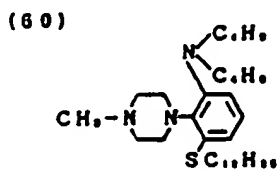
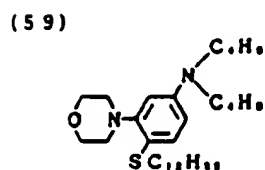
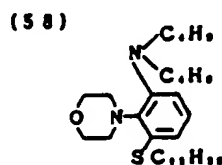
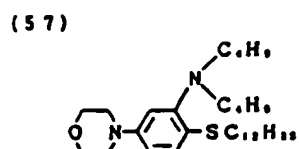
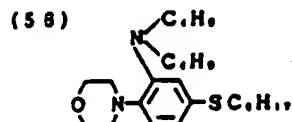
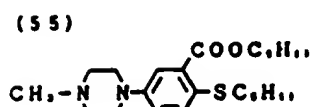
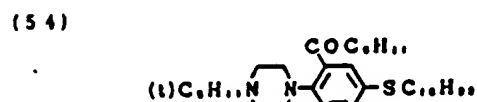
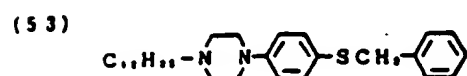
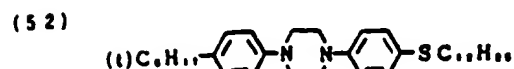
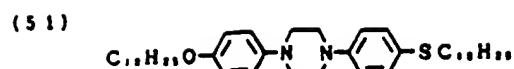
(49)



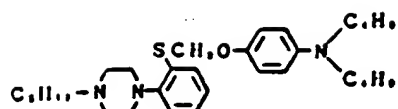
(50)



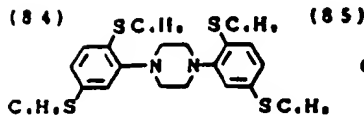
以能合白



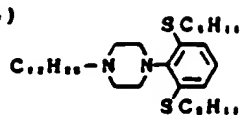
(83)



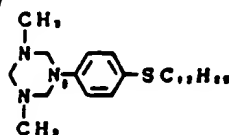
(84)



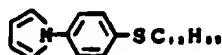
(85)



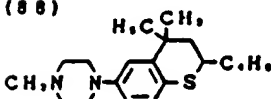
(86)



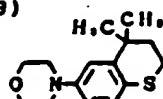
(87)



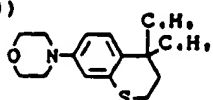
(88)



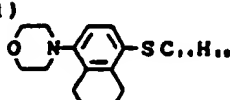
(89)



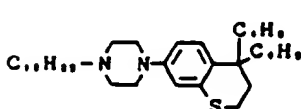
(90)



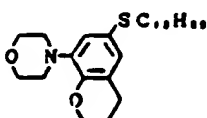
(91)



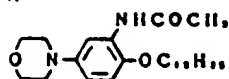
(92)



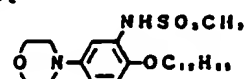
(93)



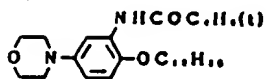
(101)



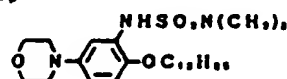
(102)



(103)

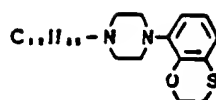


(104)

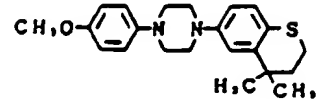


以下に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の代表的な合成例を示す。

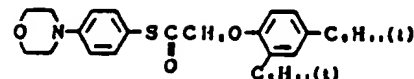
(94)



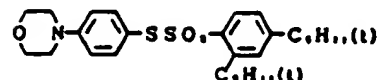
(95)



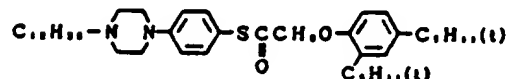
(96)



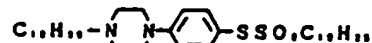
(97)



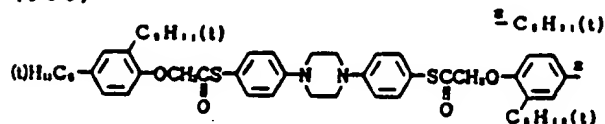
(98)



(99)



(100)



以下に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の代表的な合成例を示す。

合成例1【例示化合物(1)の合成】

エタノール200ccに炭酸カリウム15.4gと1,4-ジプロムブタン21.6gを添加し、室温度下、p-テトラデシルチオアニリン32.1gを10分間で加えた。この反応液を20時間還流した後、濾過し、エタノールを減圧除去した。これに酢酸エチル200ccを加え水洗を3回行なった。酢酸エチルを減圧除去したのち残渣をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶18.0gを得た。

この物質をFDマスペクトル及びNMRで測定したところ例示化合物(1)と同一のものであることが確認された。

合成例2【例示化合物(11)の合成】

エタノール200ccに炭酸カリウム15.4gとビス(クロロエチル)エーテル14.3gを添加し、室温度下、p-ドデシルチオアニリン29.3gを10分間で加えた。この反応液を20時間還流した後、濾過しエタノールを減圧除去した。これに酢酸エ

チル200ccを加え、水洗を3回行った。酢酸エチルを減圧除去したのち残渣をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶17.0gを得た。

この物質をFDマスペクトル及びNMRで測定したところ例示化合物(11)と同一のものであることが確認された。

本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の使用量は、本発明のマゼンタカプラーに対して5～300モル%が好ましく、より好ましくは10～200モル%である。

本発明のマゼンタカプラーと本発明のマゼンタ色素画像安定化剤は同一層中で用いられるのが好ましいが、該カプラーが存在する層に隣接する層中に該安定化剤を用いてもよい。

本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤等の親水性化合物は、固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等種々の方法を用いてハロゲン化銀写真感光材料へ添加することができる。例えば水中油滴型乳化分散法は、マゼンタカプラー等の親水性添加物を適

常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じて低沸点、及び/または水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加すればよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の他に更に特開昭61-188344号明細書の第106～120頁に記載されているマゼンタ色素画像安定化剤、即ち、同明細書の一般式〔XⅡ〕で表わされるフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物を併用することもできる。

以下、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤に併用して好ましいフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物の具体例を示す。

以下空白

このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤に対して200モル%以下が好ましく、より好ましくは140モル%以下の量で使用するものである。

適量の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素画像安定化剤と併用した場合は、併用による相乗効果が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印画紙などに適用することができるが、とりわけ直接感賞用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に発露される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでもよい。多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、減色法色再現を行うために、通常は写真用カプラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化銀

乳剤層ならびに非感光性層が支持体上に適宜の厚さ及び層順で積層した構造を有しているが、該厚さ及び層順は重点性能、使用目的によって適宜変更してもよい。

イエローカプラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許2,875,057号、同3,265,508号、同3,408,194号、同3,551,155号、同3,582,322号、同3,725,072号、同3,891,445号、西独特許1,547,868号、西独出願公開2,219,917号、同2,261,361号、同2,414,006号、英特許1,425,020号、特公昭51-10783号、特開昭47-26133号、同48-73147号、同51-102636号、同50-6341号、同50-123342号、同50-130442号、同51-21827号、同50-87650号、同52-62424号、同52-115219号などに記載されたものである。

シアンカプラーとしては、フェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。その具体例は、米国特許2,369,929号、同2,434

.272号、同 2,474,293号、同 2,521,908号、同 2,895,826号、同 3,034,892号、同 3,311,476号、同 3,458,315号、同 3,476,563号、同 3,583,971号、同 3,591,383号、同 3,767,411号、同 4,004,929号、西独特許出願 (OLS) 2,414,830号、同 2,454,329号、特開昭48-59838号、同51-26034号、同 48-5055号、同 51-146828号、同52-69624号、同52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤（以下本発明のハロゲン化銀乳剤という。）には、ハロゲン化銀として臭化銀、灰臭化銀、灰塩化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものをを用いることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感される。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、色カブリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ポリマーラテックス、紫外線吸収剤、ホルマリンスカベンジャー、増感剤、現像促進剤、現像遅延剤、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤等を任意に用いることができる。

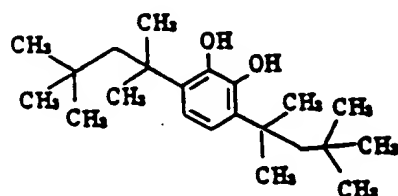
本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、種々のカラー現像処理を行うことにより画像を形成することができる。

【発明の具体的効果】

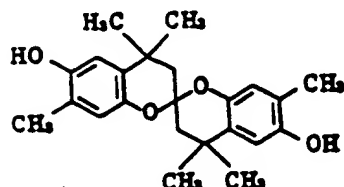
本発明のマゼンタカラーとマゼンタ色素画像安定化剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料によれば、従来、特に光、熱、湿度に対し堅牢度が小さいマゼンタ色素画像の堅牢性を向上させ、具体的には、光に対する、褪色、光、熱、湿度に対する未見色部のY-ステインの発生が良好に防止されるものである。

以下余白

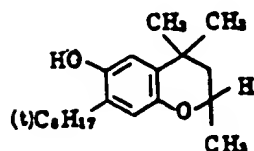
PH-1



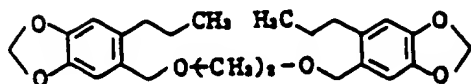
PH-2



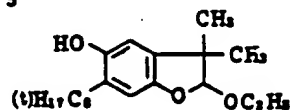
PH-3



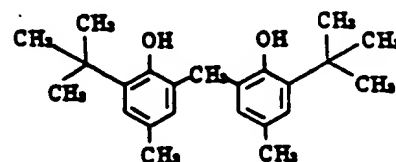
PH-4



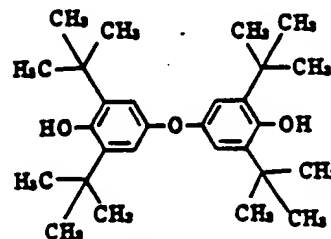
PH-5



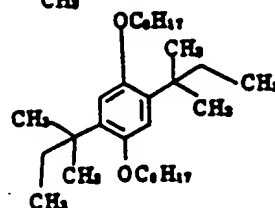
PH-6



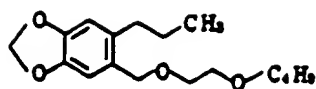
PH-7



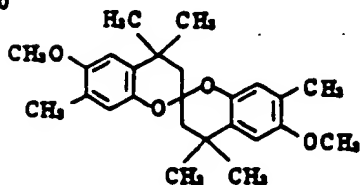
PH-8



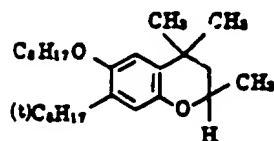
PH - 9



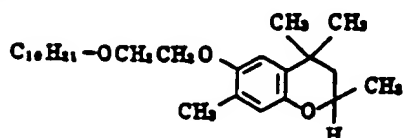
PH - 10



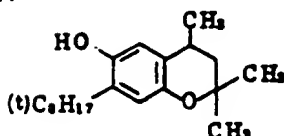
PH - 11



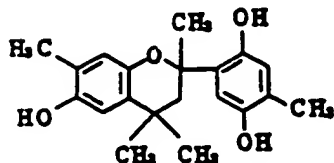
PH - 12



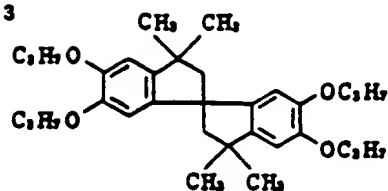
PH - 17



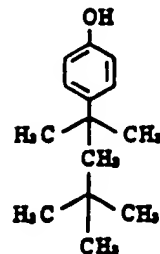
PH - 18



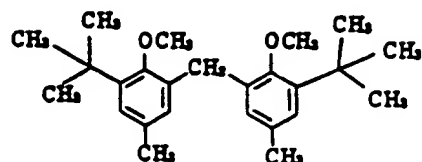
PH - 13



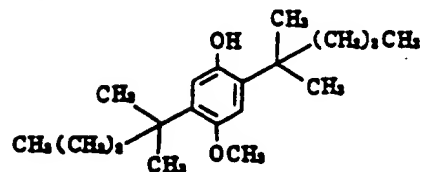
PH - 14



PH - 15



PH - 16



〔発明の具体的実施例〕

以下実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に、ゼラチン（15.0mg/100cm²）、下記に示すマゼンタカブラー（1）（6.0mg/100cm²）を2.5-ブーterl-オクチルヒドロキノ（0.8mg/100cm²）と共にフタル酸と共により乳化分散した後、塩化亜鉛（臭化亜鉛80モル%、塩化亜鉛3.8mg/100cm²）と混合し塗布、乾燥して試料1を得た。

上記試料1にマゼンタ色素顔料安定化剤として、比較化合物-1をマゼンタカブラーと等モル量加した試料2を得た。

上記試料1に本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤11をカブラーと等モル量加して試料3を得た。

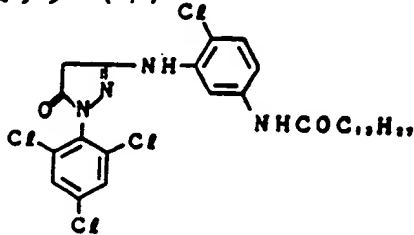
上記試料1のマゼンタカブラーを本発明のマゼンタカブラー例示No. 9、20、46（塗布量

白
色
顔
料

量 2.3mg/100c μ) に、それぞれ代えた以外は同様にして試料 No. 4、7、10 を得た。

上記試料 4、7、10 において、それぞれの記マゼンタ色素顔料安定化剤として比較化合物-1 をカプラーと等モル添加してそれぞれ試料 5、8、11 を得、更に比較化合物-1 に代えて、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤 11 をカプラーと等モル添加してそれぞれ試料 6、9、12 を得た。

比較カプラー (1)



比較化合物-1



以下、略す

〔漂白定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	120 g
メタ亜硫酸ナトリウム	15 g
無水亜硫酸ナトリウム	3 g
EDTA第2鉄アンモニウム塩	65 g

水を加えて1 ℓ とし、pHを6.7～6.8に調整。

上記で処理された試料1～10を濃度計(小西六写真工業株式会社製KD-7R型)を用いて濃度を以下の条件で測定した。

上記各処理済試料をキセノンフェードメーターに14日間照射し、色素顔料の耐光性と未発色部のY-ステインを調べる一方、各試料を60℃、80%RHの高湿、高湿の雰囲気下に14日間放置し、色素顔料の耐湿性と未発色部のY-ステインを調べた。得られた結果を第1表に示す。

但し、色素顔料の耐光性、耐湿性の各項目の評価は以下の通りである。

〔残存率〕

初濃度 1.0に対する耐光、耐湿試験後の色素残存パーセント。

上記で得た試料を方法に従って光学機を通して露光機、次の工程で処理を行った。

〔処理工程〕	処理温度	処理時間
発色調整	33℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
水洗	33℃	3分
乾燥	50～80℃	2分

各処理液の成分は以下の通りである。

〔発色調整液〕

ベンジルアルコール	12 μ l
ウエチレングリコール	10 μ l
炭酸カリウム	25 g
臭化ナトリウム	0.6 g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5 g

N-エチル-N- β -メタンスルホン

アミドエチル-3-メチル-4-

アミノアニリン硫酸塩 4.5 g

水を加えて1 ℓ とし、NaOHによりpH10.2に調整。

〔YS〕

耐光、耐湿試験後のY-ステインの濃度から、耐光、耐湿試験前のY-ステインの濃度を差し引いた値。

第1表

試料番号	カプラー	色素顔料安定化剤	耐光性		耐湿性	
			残存率	Y S	残存率	Y S
1(比較)	比較カプラー(1)	-	35%	0.60	88%	0.53
2(比較)	比較カプラー(1)	比較化合物-1	37	0.59	89	0.56
3(比較)	比較カプラー(1)	11	43	0.55	95	0.54
4(比較)	9	-	22	0.06	100	0.07
5(比較)	9	比較化合物-1	60	0.11	102	0.08
6(本発明)	9	11	76	0.05	101	0.06
7(比較)	20	-	30	0.06	102	0.06
8(比較)	20	比較化合物-1	69	0.06	100	0.07
9(本発明)	20	11	79	0.05	98	0.06
10(比較)	46	-	15	0.06	100	0.09
11(比較)	46	比較化合物-1	53	0.11	97	0.10
12(本発明)	46	11	70	0.06	101	0.08

第1表から明らかなように、本発明のカプラーを使用して作製された試料4, 7, 10は従来の4当量型の3-アニリノ-5-ピラソロン型カプラーを使用して作成された試料1に比べ、耐光、耐湿試験でY-ステインが極めて発生しにくいことがわかるが、光により容易に褪色してしまうことがわかる。試料5, 8, 11は、本発明のカプラーに比較化合物-1を併用して作製された試料であるが、これにより確かに光による色素画像の褪色は改良されるが耐光試験でのY-ステインを改良することはできない。

一方、本発明のカプラーと色素画像安定化剤を用いて作製された試料6, 9, 12では、光、熱、湿度に対する耐性試験で色素画像の褪色が小さく、また未見色部のY-ステインもほとんど発生しないことがわかる。これは従来の4当量型の3-アニリノ-5-ピラソロン型カプラーと比較または本発明の色素画像安定化剤とのいずれの組み合わせ(試料2, 3)でも出来なかったことである。

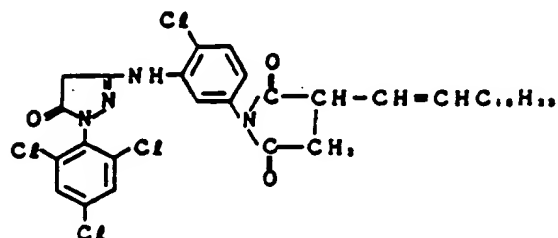
実施例2

第2表

試料番号	カプラー	色素画像安定化剤	耐光性	
			残存率	YS
13(比較)	比較カプラー(2)	11	48	0.54
14(比較)	比較カプラー(2)	47	44	0.52
15(比較)	比較カプラー(2)	PH-8	60	0.55
16(比較)	比較カプラー(2)	PH-10	61	0.61
17(比較)	18	PH-8	54	0.13
18(比較)	18	PH-10	56	0.14
19(比較)	29	PH-8	62	0.16
20(比較)	29	PH-10	63	0.15
21(本発明)	18	1	72	0.07
22(本発明)	18	11	76	0.06
23(本発明)	29	11	75	0.05
24(本発明)	29	47	74	0.06
25(本発明)	29	43	70	0.07
26(本発明)	29	11	82	0.08
		PH-8		
27(本発明)	29	11	84	0.10
		PH-10		
28(本発明)	29	11	84	0.11
		PH-13		

カプラーとマゼンタ色素画像安定化剤を第2表に示す組み合わせで、実施例1と全く同じように施布し、試料13~28を作製した。試料13~28を実施例1に記載された方法で処理した。更にこれらの試料を実施例1と同様に耐光性試験を施して第2表に示す結果を得た。

比較カプラー(2)



5-ア
ニリ
ノ-
5-
ピ
ラ
ソ
ロ
ン
型
カ
プ
ラ
ー

(第2表において、試料26, 27および28にはモル比で11とPH化合物を2:1の割合で用い、色素画像安定化剤の総量は他の試料に用いた色素画像安定化剤と同じモル数である。)

第2表から明らかなように、従来の用いられている、4当量型の3-アニリノ-5-ピラソロン型カプラーに本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を併用した場合(試料13, 14)及び本発明のカプラーに従来の用いられているマゼンタ色素画像安定化剤を併用した場合(試料17, 18, 19, 20)では、耐光試験での褪色、未見色部のY-ステインを改良することはできず、本発明のカプラーと本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を併用することによりはじめて前記した改良項目をすべてを達成できることがわかる。

また、本発明のカプラーに本発明の色素画像安定化剤及び従来の色素画像安定化剤を併用した場合(試料26, 27, 28)では、耐光試験でのY-ステインは若干増加するが残存率においては併用による相乗効果が明白らに認められる。

実施例3

ポリエチレンで両面ラミネートした基支持体上に、下記の各層を支持体面から順次塗設し、多色用ハロゲン化銀写真感光材料を作成し、試料29を得た。

第1層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエローカプラーとして α -ピバロイル- α -(2,4-ジオキソ-1-ベンゾリイミダゾリゾン-3-イル)-2-クロロ-5-[γ -(2,4-ジオキソ-1-アミルフェノキシ)ブチルアミド]アセトアニリドを8.8g/100c μ 、青感性塩化銀乳剤(臭化銀85モル%含有)を露に換算して3.2g/100c μ 、 α -ブチルフタレート3.5g/100c μ 、及びゼラチンを13.5g/100c μ の塗布付量となるように塗設した。

第2層：中間層

2,5-ジオキソ-1-オクチルハイドロキノンを0.5g/100c μ 、 α -ブチルフタレートを0.5g/100c μ 及びゼラチンを9.0g/100c μ となる様に塗設した。

ンを11.5g/100c μ となる様に塗設した。

第6層：中間層

第4層と同じ。

第7層：保護層

ゼラチンを8.0g/100c μ となる様に塗設した。

上記試料29において、第3層に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を第3表に示すような割合で添加し、塩化銀試料30~38を作成し、実施例1と同様に露光し、処理した後、耐光試験(キセノンフェードメータに20日間照射した)を行った。結果を併せて第3表に示した。

第3表

試料番号	色素画像安定化剤	添加量 モル%/カプラー	マゼンタ色素 画像耐光残存率
29(比較)	—	—	21%
30(本発明)	1	50	48
31(本発明)	1	100	64
32(本発明)	1	150	79
33(本発明)	11	50	54
34(本発明)	11	100	68
35(本発明)	11	150	84
36(本発明)	47	50	51
37(本発明)	47	100	66
38(本発明)	47	150	82

第3層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

前記マゼンタカプラー例示No. 25を3.5g/100c μ 、青感性塩化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を露に換算して2.5g/100c μ 、 α -ブチルフタレートを3.0g/100c μ 、及びゼラチンを12.0g/100c μ となる様に塗設した。

第4層：中間層

紫外線吸収剤の2-(2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5- α -ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールを2.5g/100c μ 、 α -ブチルフタレートを3.0g/100c μ 、2,5-ジオキソ-1-オクチルハイドロキノンを0.5g/100c μ 及びゼラチン12.0g/100c μ となる様に塗設した。

第5層：赤感性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカプラーとして2-[α -(2,4-ジオキソ-1-ベンチルフェノキシ)ブチルアミド]-4,6-ジクロロ-5-エチルフェノールを4.2g/100c μ 、赤感性塩化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を露に換算して3.0g/100c μ 、トリクレフルフォスフェートを3.5g/100c μ 及びゼラチ

この結果から、本発明の色素画像安定化剤は、本発明のマゼンタカプラーの色素画像安定化に有効であり、その効果は添加量を増す程大きくなる。さらに、本発明の試料ではマゼンタ色素の褪色が極めて小さく、全体のカラー写真感光材料としてのイエロー、シアンのカプラーとでカラーバランスが良く、色再現性の極めて良好なものであることがわかる。

また、試料31における本発明の色素画像安定化剤1を、5、13、15、25、28、53、56、73、86、88、91、101、102にそれぞれ置きかえて同様に試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色素の褪色が極めて小さく全体のカラー写真材料としてのカラーバランスが良く、色再現性が良好であり、本発明の色素画像安定剤が有効に作用していることがわかった。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫